

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/029114 A1

(51)国際特許分類7: C08F 255/00 [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内 Tokyo (JP).

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/012404

(22)国際出願日: 2003年9月29日 (29.09.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願2002-284662 2002年9月30日 (30.09.2002) JP  
特願2003-328464 2003年9月19日 (19.09.2003) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): テクノポリマー株式会社 (TECHNO POLYMER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目18番1号 Tokyo (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 磯田伸治 (ISODA, Shinji) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内 Tokyo (JP). 村木博成 (MURAKI, Hironari) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内 Tokyo (JP). 長原直司 (NAGAHARA, Tadashi) [JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目18番1号 テクノポリマー株式会社内 Tokyo (JP). 友野博美 (TOMONO, Hiromi)

(74)代理人: 井出正威, 外 (IDE, Masatake et al.); 〒102-0076 東京都千代田区五番町3-1 五番町グランドビル9階 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84)指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54)Title: RUBBER-REINFORCED VINYL RESIN, PROCESS FOR PRODUCING RUBBER-REINFORCED VINYL RESIN, AND RUBBER-REINFORCED VINYL RESIN COMPOSITION

(54)発明の名称: ゴム強化ビニル系樹脂、ゴム強化ビニル系樹脂の製造方法、ゴム強化ビニル系樹脂組成物

(57)Abstract: A rubber-reinforced vinyl resin which is obtained by polymerizing one or more vinyl monomers in the presence of rubbery copolymers comprising at least two members selected among (I) an ethylene/α-olefin rubber having a Mooney viscosity of 15 or higher, (II) an ethylene/octene rubber having a Mooney viscosity less than 15, and (III) an ethylene/octene rubber having a Mooney viscosity of 15 or higher; a process for producing the resin; and a composition containing the rubber-reinforced vinyl resin. The composition has excellent moldability and gives a molding excellent in molding appearance including gloss, freedom from flow marks, weld appearance, freedom from a color difference in welds, and colorability and excellent in impact resistance at low temperatures, etc. and in weatherability.

(57)要約: (I)ムーニー粘度が15以上のエチレン-α-オレフィン系ゴム、(II)ムーニー粘度が15未満のエチレン-オクテン系ゴム、(III)ムーニー粘度が15以上のエチレン-オクテン系ゴムから選ばれた少なくとも2種からなるゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂、その製造方法および該ゴム強化ビニル系樹脂を含む組成物を提供する。成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、低温などの耐衝撃性、耐候性に優れた成形品が得られる。

WO 2004/029114 A1

## 明細書

ゴム強化ビニル系樹脂、ゴム強化ビニル系樹脂の製造方法、

ゴム強化ビニル系樹脂組成物

5

## 技術分野

本発明は、少なくとも2種類の異なるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物に関する。さらに詳しくは、

10 成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性に優れ、耐候性にも優れた成形品が得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物に関する。

## 背景技術

15 主鎖に実質的に不飽和結合を含まないEPM、EPDMを基体のゴム成分とし、これにスチレン、アクリロニトリルなどを共重合して得られるグラフト共重合体（AES樹脂）は、共役ジエン系ゴムを基体のゴム成分としたABS樹脂に比べ、紫外線、酸素およびオゾンに対する抵抗性が大きく、耐候性が格段に良いことが知られている。しかし、従来のAES樹脂  
20 より得られる成形品はその外観が悪く、また低温特性にも不満足な点がある。そこで、種々の改良がなされてきたが、ゴム成分中に $\alpha$ -オレフィンとしてプロピレンを用いているため、成形品の外観や低温特性を従来以上の水準に改良することは困難であった。

一方、耐衝撃性が従来よりも優れたAES樹脂が望まれている。耐衝撃性を高めるには、製品中に含まれる基体のゴム成分の量を増加させるか、

または硬質樹脂成分（マトリックス成分）の分子量を大きくする方法が考えられる。しかし、製品中に含まれる基体のゴム成分の量を増加させると、剛性が低下したり成形品の外観が悪化するので、好ましくない。また、硬質樹脂成分の分子量を大きくする方法では、流動性が低下したり成形品の外観が悪くなる。このように、従来は、製品の耐衝撃性と他の物性とのバランスよくすることが困難であった。

成形品の外観を改良する方法が特開平11-302339号公報で提案されているが、ウエルド部の外観、フローマーク、ウエルド部の色分かれの不良現象について、更なる改良が求められている。

#### 10 発明の開示

本発明者らは、かかる状況に鑑み、上記欠点を改良することを目的として銳意検討した結果、少なくとも2種類の異なるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム状共重合体の存在下に、ビニル系単量体を重合することにより、成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、耐衝撃性、特に低温での耐衝撃性に優れ、耐候性にも優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の第一の局面によれば、下記の(I)～(III)成分から選ばれた少なくとも2種からなるゴム状共重合体(A)5～80重量%の存在下に、  
20 ビニル系単量体(B)95～20重量%（但し、(A)+(B)=100重量%）を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂が提供される。

#### (I) 成分：

エチレン/炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン/非共役ジエン=30～95/70～5/0～20（重量%）の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度( $ML_{1+4}$ @125℃)が15以上のゴム状共重合体

(但し、下記 (III) 成分を除く)。

(II) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン=50～99／50～1／0～20 (重量%) の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が15未満のゴム状共重合体。

(III) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン=50～99／50～1／0～20 (重量%) の混合割合からなる単量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が15以上のゴム状共重合体。

上記 (I) 成分のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) は、好ましくは15～40であり、さらに好ましくは15～30である。上記 (II) 成分のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) は、好ましくは0.1～15未満であり、さらに好ましくは0.5～12、特に好ましくは0.5～10である。上記 (III) 成分のムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) は、好ましくは15～40であり、さらに好ましくは15～30である。

本発明の好ましい実施態様によれば、ゴム状共重合体 (A) は、前記 (I) 又は (III) 成分 10～90重量%、及び、前記 (II) 成分 90～10重量% (但し、(I) + (II) = 100重量% または (II) + (III) = 100重量%) からなる。この態様では、成形品の外観及び着色性に優れたゴム強化ビニル系樹脂が提供される。このうち、ゴム状共重合体 (A) として前記 (I) 成分と前記 (II) 成分を併用した態様は、耐衝撃性に優れたゴム強化ビニル系樹脂が提供される点で更に好ましい。また、ゴム状共重合体 (A) として前記 (III) 成分と前記 (II) 成分を併用した態様は、成形品の外観および着色性が一層優れている点で更に好ましい。

本発明の別の好ましい実施態様によれば、ゴム状共重合体 (A) は、前

記 (I) 成分 10 ~ 90 重量%、及び、前記 (III) 成分 90 ~ 10 重量% (但し、(I) + (III) = 100 重量%) からなる。この態様では、前記 (I) 成分または前記 (III) 成分を単独で使用するよりも耐衝撃性と成形品外観とのバランスに優れたゴム強化ビニル系樹脂が提供される。

5 さらに、本発明の第二の局面によれば、上記の (I) ~ (III) 成分から選ばれた少なくとも 2 種からなるゴム状共重合体 (A) 5 ~ 80 重量% の存在下に、ビニル系单量体 (B) 95 ~ 20 重量% (但し、(A) + (B) = 100 重量%) を重合して、ゴム強化ビニル系樹脂を製造する方法が提供される。

10 さらに、本発明の第三の局面によれば、上記記載の本発明のゴム強化ビニル系樹脂と、他の熱可塑性樹脂とよりなるゴム強化ビニル系樹脂組成物であって、このゴム強化ビニル系樹脂組成物に占めるゴム状共重合体 (A) の割合が 5 ~ 70 重量% であることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂組成物が提供される。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においてゴム状共重合体 (I) は、エチレン、 $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ジエンによって構成される。ゴム状共重合体 (I) において、 $\alpha$ -オレフィンとは、炭素数が 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンをいう。 $\alpha$ -オレフィンの炭素数が 20 を超えると、共重合性が極端に低下するため、製品の樹脂より得られる成形品の表面外観を著しく悪化させて、好ましくない。 $\alpha$ -オレフィンの炭素数の好ましい範囲は 3 ~ 16 であり、中でも好ましいのは 3 ~ 12 である。 $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ヘキ

サデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの $\alpha$ -オレフィンは、単独でも2種以上の混合物であってもよい。

特に好ましいのは、プロピレン、1-ブテン、1-オクテンとの共重合体であるエチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、エチレン-ブテン-ゴム、エチレン-ブテン-非共役ジエンゴムである。

エチレン対 $\alpha$ -オレフィンの割合は、30~95/5~70(重量%)とする。なお、「/」は「対」の意味であり、以下も同じ意味である。 $\alpha$ -オレフィンが70(重量%)を超えると耐候性、成形性、成形外観性が劣り、また、5(重量%)未満であるとゴム状共重合体のゴム弾性が充分でないために耐衝撃性が発現しないので、いずれも好ましくない。エチレン対 $\alpha$ -オレフィンの割合は、好ましくは35~90/10~65(重量%)である。

ゴム状共重合体(I)の製造用に使用される非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ゴム状共重合体(I)中の非共役ジエンの含有量は、0~20重量%である。非共役ジエンの含有量が20重量%を超えるとゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。非共役ジエンの含有量の好ましい範囲は、0~15重量%である。

ゴム状共重合体(I)としては、ゴム構造として、室温でゴム状の性質を示すものであれば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、或いは、これらの組み合わせの何れでもよい。

所定のムーニー粘度( $ML_{1+4}$  @ 125°C)を充足するゴム状共重合体は、

各単量体成分の種類や配合比、または共重合の方法を適宜選択することによって製造できる。

本発明において、ゴム状共重合体 (II) および (III) は、エチレン、1-オクテン、及び、非共役ジエンによって構成される。エチレン／1-オクテンの割合は、50～99／1～50 (重量%) とする。1-オクテンが50 (重量%) を越えると、耐候性、成形性、成形外観が劣り、また、1 (重量%) 未満であると、ゴム状共重合体のゴム弾性が充分ではないために耐衝撃性が発現しないので、いずれも好ましくない。エチレン／1-オクテンの割合は、好ましくは50～90／10～50 (重量%) である。

また、エチレン／1-オクテンの割合が75／25 (重量%) 以下の場合、耐衝撃性がさらに向上し、80／20 (重量%) 以上の場合、成形性がさらに向上する。

ゴム状共重合体 (II) および (III) の製造用に使用される非共役ジエンとしては、アルケニルノルボルネン類、環状ジエン類、脂肪族ジエン類が挙げられ、好ましくは5-エチリデン-2-ノルボルネンおよびジシクロペンタジエンである。これらの非共役ジエン類は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。ゴム状共重合体 (II) および (III) 中の非共役ジエンの含有量は、0～20重量%である。非共役ジエンの含有量が20重量%を超えるとゲル化が進み、耐衝撃性、光沢が低下する。非共役ジエンの含有量の好ましい範囲は、0～15重量%である。

ゴム状共重合体 (II) および (III) としては、ゴム構造として、室温でゴム状の性質を示すものであれば、ブロック共重合体、ランダム共重合体、或いは、これらの組み合わせの何れでもよい。

所定のムーニー粘度( $M L_{1+4} @ 125^{\circ}C$ )を充足するゴム状共重合体は、各単量体成分の種類や配合比、または共重合の方法を適宜選択することに

よって製造できる。

上記ゴム状共重合体(I)と(II)を併用する場合、両者の使用割合は、(I)成分及び(II)成分の合計に対して、(I)成分が好ましくは90～10重量%〔すなわち、(II)成分10～90重量%〕、さらに好ましくは88～12重量%〔すなわち、(II)成分12～88重量%〕、特に好ましくは85～15重量%〔すなわち、(II)成分15～85重量%〕である。(I)成分の使用割合が90重量%を越えると〔すなわち、(II)成分が10重量%未満であると〕、外観が低下し、一方、10重量%未満では〔すなわち、(II)成分が90重量%を越えると〕、耐衝撃性と、外観のバランスが悪くなる。

上記ゴム状共重合体(III)と(II)を併用する場合、両者の使用割合は、(III)成分及び(II)成分の合計に対して、(III)成分が好ましくは90～10重量%〔すなわち、(II)成分10～90重量%〕、さらに好ましくは88～12重量%〔すなわち、(II)成分12～88重量%〕、特に好ましくは85～15重量%〔すなわち、(II)成分15～85重量%〕である。

(III)成分の使用割合が90重量%を越えると〔すなわち、(II)成分が10重量%未満であると〕、外観が低下し、一方、10重量%未満では〔すなわち、(II)成分が90重量%を越えると〕、耐衝撃性と、外観のバランスが悪くなる。

上記ゴム状共重合体(I)と(III)を併用する場合、両者の使用割合は、(I)成分及び(III)成分の合計に対して、(I)成分が好ましくは90～10重量%〔すなわち、(III)成分10～90重量%〕、さらに好ましくは88～12重量%〔すなわち、(III)成分12～88重量%〕、特に好ましくは85～15重量%〔すなわち、(III)成分15～85重量%〕である。

(I)成分の使用割合が90重量%を越えると〔すなわち、(III)成分が10重量%未満であると〕、外観が低下し、一方、10重量%未満では〔すな

わち、(III) 成分が 90 重量% を越えると]、耐衝撃性と、外観のバランスが悪くなる。

上記ゴム状共重合体 (I) と (III) と (II) とを併用する場合、各成分の好ましい使用割合は、(I) + (III) = 10 ~ 90 重量%、(II) 10 ~ 90 重量% (但し、(I) + (III) + (II) = 100 重量%) であり、そして、(I) / (III) の好ましい使用割合は 2 ~ 98 / 98 ~ 2 重量% である。

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂は、前記ゴム状共重合体 (A) 5 ~ 80 重量% の存在下に、ビニル系単量体 95 ~ 20 重量% を重合して得られるものである (但し、(A) + (B) = 100 重量%)。ゴム状共重合体 (A) が 5 重量% 未満であると、ゴム強化ビニル系樹脂の耐衝撃性が不十分であり、ゴム状共重合体 (A) が 80 重量% を超えると、ゴム強化ビニル系樹脂の成形品の表面硬度が低下するので、いずれも好ましくない。ゴム状共重合体 (A) の量の好ましい範囲は 5 ~ 60 重量% であり、中でも特に好ましいのは 10 ~ 40 重量% である。

本発明においてビニル系単量体としては、芳香族ビニル、(メタ) アクリル酸エステル、シアン化ビニル、不飽和カルボン酸、 $\alpha$ 、 $\beta$  - 不飽和ジカルボン酸のイミド化合物などを挙げることができる。

芳香族ビニル単量体の具体例としては、スチレン、 $\alpha$  - メチルスチレン、メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、p - t e r t - ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレンなどがあり、好ましくはスチレンまたは  $\alpha$  - メチルスチレンであり、特に好ましくはスチレンである。

(メタ) アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピレンアクリレート、ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシリルアクリレート、オクチルアクリレート、2 - エチルヘ

キシリアクリレート、シクロヘキシリアクリレートなどのアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピレンメタクリレート、ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシリメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシリメタクリレート、シクロヘキシリメタクリレートなどのメタクリル酸アルキルエステルなどが挙げられる。特に、メチルメタクリレートが好ましい。

シアン化ビニルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどがあり、特にアクリロニトリルが好ましい。

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸、および無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの不飽和酸無水物が使用可能である。

$\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸のイミド化合物としては、マレイミド、およびN-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシリマレイミドなどのN-アルキルマレイミドや、N-(p-メチルフェニル)マレイミド、N-フェニルマレイミドなどのN-芳香族マレイミドが挙げられる。上記マレイミドは、全て対応する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸をイミド化合物としてから使用してもよいし、対応する $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和ジカルボン酸を共重合させた後にイミド化するという方法をとってもよい。このうち好ましいのは、N-シクロヘキシリマレイミドおよびN-フェニルマレイミドである。

これらのビニル系単量体は、2種以上を組み合わせて使用するのが好ましい。特に好ましい単量体の組み合わせの例としては、(1)スチレンーアクリロニトリル、(2)スチレンーメチルメタクリレート、(3)スチレンーアクリロニトリルーメチルメタクリレート、などが挙げられる。上記のスチレンの一部または全部を $\alpha$ -メチルスチレンに置換することによって、

ゴム強化ビニル系樹脂の耐熱性を向上させることができる。さらに、上記の単量体の組み合わせでメチルメタクリレートを併用すことによって、ゴム強化ビニル系樹脂は透明性が向上し、優れた着色性を発揮する。

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂は、前記ゴム状共重合体(A)の存在  
5 下に上記のビニル系単量体を重合して製造することができる。製造方法は、  
従来から知られているラジカル重合法によることができ、例えば、溶液重  
合法、塊状重合法によることができる。また、前記のゴム状共重合体(A)  
が塊状である場合には、各種のホモミキサー、ホモジナイザーなどの乳化・  
分散機器を使用して乳化・分散させ、この乳化・分散させたゴム成分を使  
10 用して、乳化重合法、乳化・懸濁重合法、懸濁重合法などによることができる。  
着色性に優れ、光沢に優れた成形品が得られる樹脂製品を得るために  
は溶液重合法、または塊状重合法によって製造するのが好ましく、特に好  
ましいのは溶液重合法である。

以下に、本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂を、溶液重合法によって製  
15 造する例を詳細に説明する。溶液重合法では、溶剤が用いられる。溶剤は、  
通常のラジカル重合で使用される不活性溶剤であり、例えばエチルベンゼン、  
トルエンなどの芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、アセトンなどの  
ケトン類、ジクロルメチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、  
アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンなどが挙  
20 げられる。溶剤の使用量は、ゴム状共重合体(A)と全単量体の和100重量部  
に対し、20～200重量部の範囲で選ばれ、好ましいのは50～1  
50重量部の範囲である。

重合温度は重合開始剤の使用の有無、使用する場合にはその種類、使用  
量などにより変わるが、80～140℃の範囲とするのが好ましい。重合  
25 温度が80℃未満では、重合後半になると重合系の粘度が高くなり、安定

な運転が困難であり、また、重合温度が140℃を超えると、熱による重合反応に起因する低分子量成分が増すので、いずれも好ましくない。上記温度範囲の中では85～130℃が好ましく、特に好ましいのは90～120℃である。

5 上記の重合に際しては、重合開始剤、連鎖移動剤、酸化安定剤などを添加したり混合することができる。添加できる重合開始剤としては、例えば、ケトンパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、ハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化物類が挙げられ、添加できる連鎖移動剤としては、例えば、メルカプタン類、

10  $\alpha$ -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。また、添加できる酸化安定剤としては、フェノール系やリン系の化合物などが挙げられる。さらに、ベンゾトリアゾール系やヒンダードアミン系の光安定剤、ステアリルアルコールやエチレンピスステアロアマイドなどの滑剤などの他の添加剤を、混合することができる。

15 「ゴム強化ビニル系樹脂を溶液重合法によって製造する際には、バッチ式、連続式のいずれであってもよい。また、反応系が実質的に均一となるような混合状態を保持する方式は、特に限定されるものではない。通常は、リボン型攪拌翼、タービン型攪拌翼、スクリュー型攪拌翼、錨型攪拌翼などによる攪拌混合方式、または反応系の外部に設けられたポンプなどによる

20 循環混合方式などが採用され、これらを組み合わせた方式であってもよい。

次に、重合反応により得られる反応物から、溶剤、未反応単量体などを脱揮発させて共重合体を回収する方法としては、水中へ懸濁分散させてスチームストリッピングする方法、共重合体溶液を予熱し、減圧下フラッシングする方法、または直接ペント付き押し出し機で脱溶する方法など、採用した重合方法に応じて最適な方法を選ぶことができる。

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂は、使用目的に応じて、他の熱可塑性樹脂とブレンドし、または溶融混練して、ゴム強化ビニル系樹脂組成物とすることが可能である。ブレンドできる他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、B R、N B R、S B R、S-B-Sプロック共重合体、水素添加S-B-S、ポリスチレン、H I P S、スチレンーアクリロニトリル共重合体、A B S樹脂、A E S樹脂、A S A樹脂、ジエン系重合体の水素添加ゴム強化のビニル系樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、N-シクロヘキシルマレイミド系共重合体、N-フェニルマレイミド系共重合体、M B S樹脂、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、S-I-Sプロック共重合体、ポリイミド、P P S、ポリエーテルエーテルケトン、フッ化ビニリデン重合体、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、P P E樹脂などが挙げられる。

上に例示した他の熱可塑性樹脂は、1種でも2種類以上の混合物であつてもよい。上に例示した他の熱可塑性樹脂の中でも好ましいのは、スチレンーアクリロニトリル共重合体、A B S樹脂、A E S樹脂、A S A樹脂、ジエン系重合体の水素添加ゴム強化のビニル系樹脂、N-シクロヘキシルマレイミド系共重合体、N-フェニルマレイミド系共重合体、M B S樹脂、メタクリル酸メチルースチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミド系エラストマーなどである。

本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂に他の熱可塑性樹脂をブレンドする際の比率は、目的に応じて任意に選ぶことができるが、耐衝撃性、成形性や透明性を満足するために、ゴム強化ビニル系樹脂組成物中のゴム状共重合体（A）の含有量（以下、ゴム含有量という）は、5～70重量%の範

囲となるように選ぶことができる。ゴム強化ビニル系樹脂組成物中のゴム含有量が 5 重量%未満であると、耐衝撃性の不十分であり、また 70 重量%を超えると表面硬度が低下し、いずれも好ましくない。ゴム含有量の好ましい範囲は 10 ~ 65 重量%であり、特に好ましい範囲は 10 ~ 40 重量%である。

ゴム強化ビニル系樹脂組成物を得る方法は、本発明に係るゴム強化ビニル系樹脂の形態、他の熱可塑性樹脂の形態に応じて適宜選ぶことができる。例えば、ゴム強化ビニル系樹脂が溶液である場合は、溶液状またはラテックス状の他の熱可塑性樹脂を混合する方法が好適であり、その他、ラテックス状-ラテックス状、粉体状-粉体状、粉体状-ペレット状、ペレット状-ペレット状などの形態で、混合、ドライブレンドまたは溶融混練することができる。溶融混練する際には、バンパリーミキサー、ニーダー、ロール、押出機などを使用する方法によることができ、特に、押出機を用いる混練方法が好適である。

本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびゴム強化ビニル系樹脂組成物には、ヒンダードフェノール系、リン系および硫黄系などの酸化防止剤や、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、難燃剤、難燃助剤、充填材、発泡剤など通常用いられる各種の樹脂添加剤を、添加・配合することができる。

本発明のゴム強化ビニル系樹脂およびゴム強化ビニル系樹脂組成物は、従来から知られている各種成形法によって、自動車の部品、OA 機器のハウジング、テレビジョンの前面枠、各種家庭電気製品の部品など、目的の製品とすることができます。成形法としては、射出成形法、圧縮成形法、押出成形法などがあるが、中でも射出成形法によるのが、目的とする製品の生産性が高く有効である。射出成形法によって製品を製造する際の条件としては、射出成形機のシリンダー温度を通常 120 ~ 300 °C、好ましく

は150～260℃に、金型温度を20～100℃、好ましくは30～80℃として成形される。

### 実施例

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳しく説明するが、本発明はその趣旨を越えない限り、以下に記載した例に制限されるものではない。なお、以下に記載の例において、文中の「部」「%」は全て「重量部」「重量%」を意味するものであり、各種物性試験は下記の要領に従って測定した。

(1) エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体中のエチレン含量：

エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体を、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン組成比を求め、これとあらかじめ求めておいた赤外分析の結果との関係を示す検量線を作成した。この検量線とともに、各実施例で得られるエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の組成を求めた。

(2) ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>@125℃)：

JIS K 6300に準拠して測定した。

(3) MFR：

温度220℃、荷重10kgの条件下で測定したメルトフローレート (g/10min) である。

(4) アイソット衝撃強度 (Izod-Imp)：

1/4インチ×1/2インチ、ノッチ付きの試験片につき、ASTM D 256に準拠して測定した。単位は、[kgf·cm/cm] である。

(5) フローマーク：

型締め圧力120tonの射出成形機を用い、成形温度を220℃とし、肉厚2.5mm、縦横の長さ各々150×150mmの平板を成形し、平板の表面へのフローマークの発生状況を目視観察して判定した。観察結果は、

フローマークが認められないものを「○」、全面に認められるものを「×」、両者の中間のものを「△」として表示した。

(6) 表面光沢 :

ASTM D 523 ( $\theta = 45^\circ$ ) に準拠して測定した。単位は、[%] 5 である。

(7) HDT :

熱変形温度

ASTM D 648 に準じて測定した。

(1/2". 18. 6 kg/cm<sup>2</sup>)

10 単位は [°C] である。

(8) 落錘衝撃強度 :

高速衝撃試験機サーボバルサ EHF-2H-20L (島津製作所社製) を用いて、長さ 80 mm、幅 55 mm、厚さ 2.5 mm の試験片の破壊エネルギーを測定した。測定条件は、試験片受け台径 43 mm  $\phi$ 、打撃棒先端 12.7 mm R、打撃速度 6.7 m/s である。単位は kgf · cm 15 である。

測定温度は、23°C と、-30°C として測定した。

(9) 着色性 :

ゴム強化ビニル系樹脂を下記配合処方で配合し、押出機を通じて、着色 20 ペレットを得た。これをさらに成形して、色調評価プレートを得、彩度を 目視で判定した。

着色配合 :

樹脂 100 部 ;

シアニンブルー 1.0 部 ;

25 ステアリン酸カルシウム 0.3 部 ;

## 判定基準：

- 鮮明である。
- △ ○と×の間
- × 鮮明さが不足

## 5 (10) ウエルド部の外観性、ウエルド部の色分かれ：

上記着色性評価に使用した着色ペレットを用いて、樹脂溶融接合部を生じる下記の成形品を、射出成形機を用いて、成形温度240℃、金型温度50℃、成形サイクルタイム60秒、ゲート1点の条件で成形した。

10 成形品；中央部に直径1.5cmの穴のある厚さ±0.2cm、幅1.5cmの正方形成形品。穴のゲート反対側の面に樹脂溶融接合部が生じる。

この溶融接合部について、下記判定基準に従って目視で評価した。

## (a) ウエルド部の外観性：

15 ○；ウエルドライン（樹脂溶融接合部）がほとんど認められない。  
△；ウエルドラインが少し認められる。  
×；ウエルドラインが明確に認められる。

(b) 色分かれ（樹脂溶融接合部で分けられた左右それぞれの部分の色が異なって見える現象）：

20 ○；ほとんど色分かれが認められない。  
△；色分かれが少し認められる。  
×；色分かれが目立つ。

## (実施例1)

リボン型攪拌翼、助剤連続添加装置、温度計を装備した容積20リットルのステンレス製オートクレーブに、表1に示すゴム状共重合体(a-1)を10部、同じく表1に示すゴム状共重合体(a-4)を10部、スチレン56部、アクリロニトリル24部、トルエン100部を仕込み、内温を

75℃に昇温して、オートクレーブ内容物を1時間攪拌して均一溶液とした。この後t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート0.45部を添加し、内温をさらに昇温し、100℃に達した後はこの温度に保持しながら、攪拌回転数100rpmとして重合反応を行った。重合反応開始してから4時間目から、内温を120℃に昇温し、この温度に保持しながらさらに2時間反応を行って終了した。内温を100℃まで冷却した後、オクタデシル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)-プロピオネート0.2部と、シリコンオイル0.02部添加した後、反応混合物をオートクレーブより抜き出し、水蒸気蒸留により未反応物と溶媒を留去し、40mmφペント付押出機でシリンダー温度を220℃、真空度を700mmHgとして、揮発分を実質的に脱揮させ、ゴム強化ビニル系樹脂をペレット化した。得られたペレットにつき、各種物性を評価した結果を、表2に示す。

(実施例2～7、比較例1～7)

実施例1に記載の例において、ゴム状共重合体の種類、量を表2及び表3に示すものに代えた他は、実施例1におけると同様の手順でゴム強化ビニル系樹脂を得た。得られたペレットにつき、各種物性を評価した結果を、実施例に関して表2に、比較例に関して表3に、それぞれ示す。

(実施例8、9)

実施例8は、実施例1に記載の例で得たゴム強化ビニル系樹脂70部に、スチレン/アクリロニトリル=74/26、[η]=0.30のAS樹脂30部を配合して得られたペレットである。

実施例9は、実施例6に記載の例で得たゴム強化ビニル系樹脂70部に、スチレン/アクリロニトリル=74/26、[η]=0.30のAS樹脂30部を配合して得られたペレットである。

実施例 8 と 9 の各ペレットにつき、各種物性を評価した。評価結果を、表 4 に示す。

ゴム状重合体の種類：

なお、上記実施例及び比較例において、ゴム強化ビニル系樹脂の製造に  
5 使用した各種ゴム状共重合体の構成組成と物性は、表 1 に示すとおりであ  
った。

表 1 ゴム状共重合体の構成組成と特性

ゴム状共重合体	成分(I)		成分(III)	成分(II)	
	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5
<構成組成(%)>					
エチレン	50	50	76	82	76
プロピレン	45	45			
ジシクロペンタジエン	5				
5-エチリデン-2-ノルボルネン		5			
1-オクテン			24	18	24
<物性>					
ムーニー粘度	23	25	23	2	8

(注) a-1: チーグラー触媒を用いて重合したゴム状共重合体

10 a-2, 3, 4, 5: メタロセン触媒を用いて重合したゴム状共重合体

表 2

ゴム強化ビニル系樹脂	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
<重合処方>							
ゴム状共重合体 a-1(成分(I))	10			10			5
ゴム状共重合体 a-2(成分(II))		10			10		
ゴム状共重合体 a-3(成分(III))			10			10	15
ゴム状共重合体 a-4(成分(IV))	10	10	10				
ゴム状共重合体 a-5(成分(V))				10	10	10	
スチレン	56	56	56	56	56	56	56
アクリロニトリル	24	24	24	24	24	24	24
<物性>							
MFR (g/10min)	17	16	16	13	15	14	11
HDT (°C)	86	86	88	87	86	87	86
Izod-Imp (kgf·cm/cm)	15	17	11	24	26	15	45
光沢度 (%)	98	96	99	96	95	97	92
落錘衝撃強度 (kgf·cm) 23°C	230	240	215	345	360	340	350
落錘衝撃強度 (kgf·cm) -30°C	185	190	160	300	335	320	300
フローマーク	○	○	○	○	○	○	△
ウエルド部色分かれ	○	○	○	○	○	○	○
ウエルド外観性	○	○	○	○	○	○	△
着色性	○	○	○	○	○	○	○

表 3

ゴム強化ビニル系樹脂	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
<重合処方>							
ゴム状共重合体 a-1(成分(I))	20					10	
ゴム状共重合体 a-2(成分(I))		20				10	
ゴム状共重合体 a-3(成分(III))			20				
ゴム状共重合体 a-4(成分(II))				20			10
ゴム状共重合体 a-5(成分(II))					20		10
スチレン	56	56	56	56	56	56	56
アクリロニトリル	24	24	24	24	24	24	24
<物性>							
MF <sub>R</sub> (g./10min)	11	9	10	23	15	10	21
HDT (°C)	86	86	87	89	88	86	88
Izod-Imp (kgf·cm/cm)	56	64	41	2	8	62	6
光沢度 (%)	84	82	93	99	97	86	88
落錘衝撃強度 (kgf·cm) 23°C	360	380	345	15	320	355	195
落錘衝撃強度 (kgf·cm) -30°C	300	330	275	5	300	305	20
フローマーク	×	×	△	△	△	×	△
ウエルド部色分かれ	△	△	△	×	×	△	×
ウエルド外観性	△	△	×	×	×	△	×
着色性	×	×	○	○	○	×	△

表 4

ゴム強化ビニル系樹脂組成物	実施例8	実施例9
<処方>		
実施例1のゴム強化ビニル系樹脂 (部)	70	
実施例6のゴム強化ビニル系樹脂 (部)		70
AS樹脂 (部)	30	30
<物性>		
MFR (g/10min)	20	18
HDT (°C)	88	89
Izod-Imp (kgf·cm/cm)	16	17
光沢度 (%)	99	99
落錘衝撃強度(kgf·cm) 23°C	190	280
落錘衝撃強度(kgf·cm) -30°C	155	250
フローマーク	○	○
ウエルド部色分かれ	○	○
ウエルド外観性	○	○
着色性	○	○

(1) 実施例1～7は、ゴム状共重合体として特定の2種類の成分を併用した本発明の範囲内のゴム強化ビニル系樹脂であり、フローマーク、ウエルド部色分かれ、ウエルド外観、着色性等、成形品の外観に優れ、流動性、耐衝撃性にも優れている。

(2) 比較例1～3は、(II) 成分を用いない本発明の範囲外の例であり、

流動性、成形品の外観などが劣る。

(3) また、比較例4～5は、(I)及び(III)成分の何れも用いない本発明の範囲外の例であり、耐衝撃性、成形品の外観などが劣る。

(4) 比較例6は、ゴム状共重合体として成分(I)どうしを組み合わせて使用した本発明の範囲外の例であり、流動性、成形品の外観などが劣る。

(5) 比較例7は、ゴム状共重合体として成分(II)どうしを組み合わせて使用した本発明の範囲外の例であり、耐衝撃性、成形品の外観などが劣る。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、少なくとも2種類の異なるエチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム状共重合体の存在下に、ビニル系单量体を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂と、その製造方法、及び、その組成物であり、成形性に優れ、光沢、フローマーク、ウエルド外観、ウエルド部の色分かれ、着色性等の成形品の外観に優れ、そして、低温などにおける耐衝撃性、耐候性に優れた成形品が得られる。したがって、その産業上の利用価値は極めて大である。

## 請求の範囲

1. 下記の (I) ~ (III) 成分から選ばれた少なくとも 2 種からなるゴム状共重合体 (A) 5 ~ 80 重量% の存在下に、ビニル系单量体 (B) 95 ~ 20 重量% (但し、(A) + (B) = 100 重量%) を重合して得られるゴム強化ビニル系樹脂。

## (I) 成分；

エチレン／炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン／非共役ジエン = 30 ~ 95 / 70 ~ 50 ~ 20 (重量%) の混合割合からなる单量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が 15 以上のゴム状共重合体 (但し、下記 (III) 成分を除く)。

## (II) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン = 50 ~ 99 / 50 ~ 1 / 0 ~ 20 (重量%) の混合割合からなる单量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が 15 未満のゴム状共重合体。

## (III) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン = 50 ~ 99 / 50 ~ 1 / 0 ~ 20 (重量%) の混合割合からなる单量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が 15 以上のゴム状共重合体。

2. ゴム状共重合体 (A) は、前記 (I) 又は (III) 成分 10 ~ 90 重量%、及び、前記 (II) 成分 90 ~ 10 重量% (但し、(I) + (II) = 100 重量% または (II) + (III) = 100 重量%) からなる請求項 1 に記載のゴム強化ビニル系樹脂。

3. ゴム状共重合体 (A) は、前記 (I) 成分 10 ~ 90 重量%、及び、前記 (III) 成分 90 ~ 10 重量% (但し、(I) + (III) = 100 重量%) からなる請求項 1 に記載のゴム強化ビニル系樹脂。

4. 下記の (I) ~ (III) 成分から選ばれた少なくとも 2 種からなるゴム状共重合体 (A) 5 ~ 80 重量% の存在下に、ビニル系单量体 (B) 95 ~ 20 重量% (但し、(A) + (B) = 100 重量%) を重合して、ゴム強化ビニル系樹脂を製造する方法。

5 (I) 成分；

エチレン／炭素数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン／非共役ジエン = 30 ~ 95 / 70 ~ 50 ~ 20 (重量%) の混合割合からなる单量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が 15 以上のゴム状共重合体 (但し、下記 (III) 成分を除く)。

10 (II) 成分；

エチレン／1-オクテン／非共役ジエン = 50 ~ 99 / 50 ~ 10 ~ 20 (重量%) の混合割合からなる单量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が 15 未満のゴム状共重合体。

(III) 成分；

15 エチレン／1-オクテン／非共役ジエン = 50 ~ 99 / 50 ~ 10 ~ 20 (重量%) の混合割合からなる单量体を重合して得られ、ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub> @ 125°C) が 15 以上のゴム状共重合体。

5. ゴム状共重合体 (A) は、前記 (I) 又は (III) 成分 10 ~ 90 重量%、及び、前記 (II) 成分 90 ~ 10 重量% (但し、(I) + (II) = 100 重量% または (II) + (III) = 100 重量%) からなる請求項 4 に記載の方法。

6. ゴム状共重合体 (A) は、前記 (I) 成分 10 ~ 90 重量%、及び、前記 (III) 成分 90 ~ 10 重量% (但し、(I) + (III) = 100 重量%) からなる請求項 4 に記載の方法。

25 7. 請求項 1 に記載のゴム強化ビニル系樹脂と、他の熱可塑性樹脂と異なるゴム強化ビニル系樹脂組成物であって、このゴム強化ビニル系樹脂組

成物に占めるゴム状共重合体（A）の割合が5～70重量%であることを特徴とするゴム強化ビニル系樹脂組成物。

8. ゴム状共重合体（A）は、前記（I）又は（III）成分10～90重量%、及び、前記（II）成分90～10重量%（但し、（I）+（II）=100重量%または（II）+（III）=100重量%）からなる請求項7に記載の組成物。

9. ゴム状共重合体（A）は、前記（I）成分10～90重量%、及び、前記（III）成分90～10重量%（但し、（I）+（III）=100重量%）からなる請求項7に記載の組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/12404

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F255/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F255/00-255/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-302338 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), All references (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/12404

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C08F 255/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl' C08F 255/00-255/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-302338 A (テクノポリマー株式会社) 1999. 11. 02, 全文献 (ファミリーなし)	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 05. 11. 03	国際調査報告の発送日 18.11.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 康子 (印) 4J 8416 電話番号 03-3581-1101 内線 3455